

## <報文>水平試料ゴニオメーターによる液体のX線回折に関する基礎的研究

著者	早稲田 嘉夫, 守屋 香
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	29
号	2
ページ	135-144
発行年	1974-03-28
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32681">http://hdl.handle.net/10097/32681</a>

# 水平試料ゴニオメーターによる液体の X線回折に関する基礎的研究

早稲田 嘉夫\* 守屋 香\*

Fundamental Study of X-ray Diffraction from Liquids by the Stationary Specimen Goniometer. By Yoshio WASEDA and Kaoru MORIYA

This report deals with an experimental method for the X-ray diffraction analysis in order to determine the atomic distribution of liquids by means of the stationary specimen goniometer newly installed at our Institute.

The stability of X-ray source, the precision of angular setting and the monochromatization of X-ray beam checked using the silicon powder as the standard specimen. The analytical method on derivation of the coherent and incoherent X-ray scattering intensity, which are indispensable information for the normalization of data, have been fully discussed and the analytical method has been established. Furthermore, problems on the divergence of the slits and the reliability of the structure factor which is directly obtainable from the experiment have also studied.

(Received Nov. 22, 1973)

## 1. 緒 言

製錬あるいは材料の基礎研究として金属、半導体あるいは酸化物などの溶融状態における諸性質の研究が行われているが<sup>1)</sup>、これらの諸性質に関する微視的立場からの解析には構造に関する情報が必要である。X線回折は電子線、中性子線とともに、物質の構造に関する研究方法として最も一般的に用いられている。しかし物質の溶融状態、すなわち液体の構造に関する研究は理論的にも、実験的にも発展途上の段階である。したがってこのような観点から散乱強度の解析法を含むX線回折による液体の構造に関する研究が切望されている。

本論文では本所に融体研究用として新たに設置された水平試料ゴニオメーターを用いて、ゴニオメーターとしての機能に関する検討とともに、液体のX線回折をできる限り一般的かつ簡略化することを目的として、測定法および散乱強度の解析法について検討した結果を報告する。

## 2. 実 験 結 果

### 2.1 X線源の安定度について

液体のX線回折においては主として散乱ピーク的位置を問題とする結晶の場合に比べ、X線散乱強度そのものが重要であるから、使用するX線源の安定度が得られる結果の精度を左右する。一般にX線源の安定度としてX線発生装置の管電圧、管電流の制御範囲が使われるが、測定はスケラータイマーおよびシンチレーションカウンタなどの検出器系の安定度にも影響される。したがって本研究ではSi粉末の{111}面の反射強度を利用して、電源をスイッチオンしてから、5分後より15時間\*\*までのX線強度を測定することにより、X線源の安定度を調べた。得られた結果を第1図に示す。これより本所に設置されたX線発生装置\*\*\* (D-10 C 型) に関するX線源の

選鉱製錬研究所報告 第646号 昭和48年日本金属学会(東京)にて一部発表

\* 東北大学選鉱製錬研究所

1) 日本鉄鋼協会: 溶鉄, 溶滓の物性値便覧, (1972)

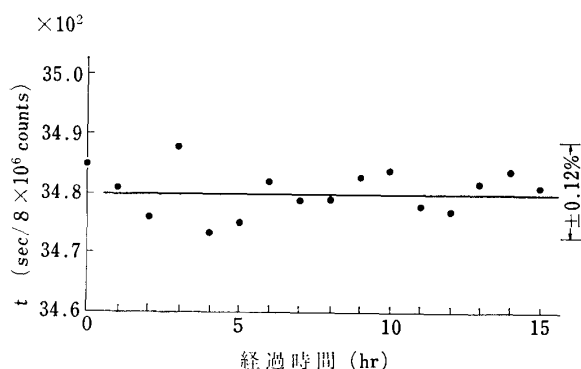
\*\* 液体のX線回折実験は一般に5~10時間を必要とする。

\*\*\* 本所に設置された装置はいずれも理学電機製である。

安定度は  $\pm 0.12\%$  程度であることが明らかになった. 散乱強度の規格化に使用する原子散乱因子の精度 (1%)<sup>2)</sup> から考えて, これは液体の X 線回折用として十分な安定度であるといえる.

## 2.2 ゴニオメーターの測角精度について

一般に液体の X 線散乱強度は結晶に比べて著しく弱く, 広がったピークを示す. したがって液体のみを対象とする場合, ゴニオメーターの測角精度は  $\pm 0.05^\circ$  程度で十分である. また液体用の水平試料ゴニオメーターは写真1に示すように縦型で, しかも重い X 線管球シールドおよび高圧ケーブルを駆動させ



第1図 X 線源の安定度  
測定条件 [Mo-K $\alpha$  (40 kV, 20 mA), Si 粉末 {111}, Zr フィルター, スリット系 {(1/6)°, 1°, (1/6)°, Al 「スパーサー」}] (●) 実測値

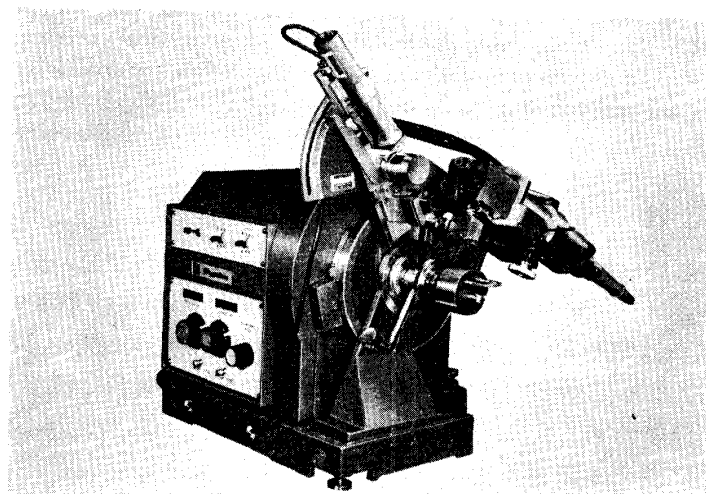
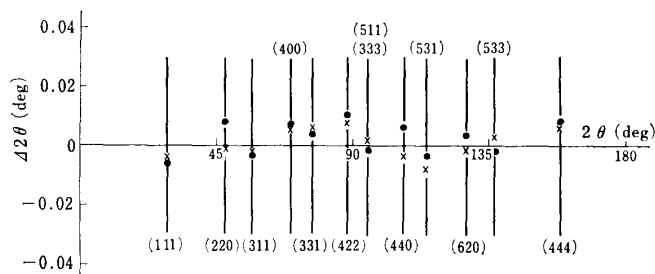


写真1 本所に設置された水平試料ゴニオメーター  
(液体試料ホルダーおよび結晶モノクロメーターを設置した場合)

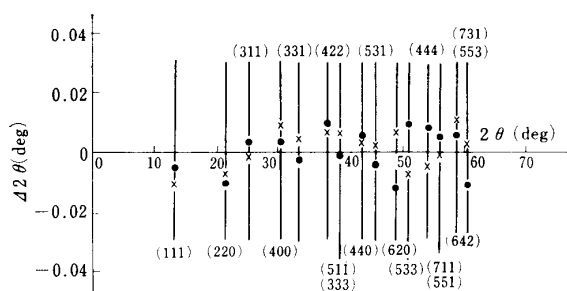
るため, 一般に検出器アームとのバランス調整などの問題から, 測角精度は横型ゴニオメーターに比べて劣るといわれている. しかし最近金属融体の構造因子は, 剛体球模型から予測される値からずれることなどが明らかにされており<sup>3)</sup>, 今後液体構造の研究においても測角精度に十分注意する必要がある. このような観点から Si 粉末を用いて Cu および Mo ターゲットについて測定した結果を第2図および第3図に示す. これらの結果より本所に設置された水平試料ゴニオメーターは  $\pm 0.01^\circ$  の測角精度を確保しており, 液体のみならず結晶用としても十分使用できる



第2図 ゴニオメーターの測角精度  
測定条件 [Cu-K $\alpha$  (40 kV, 20 mA), Si 粉末]  
(●) 1st run, (x) 2nd run

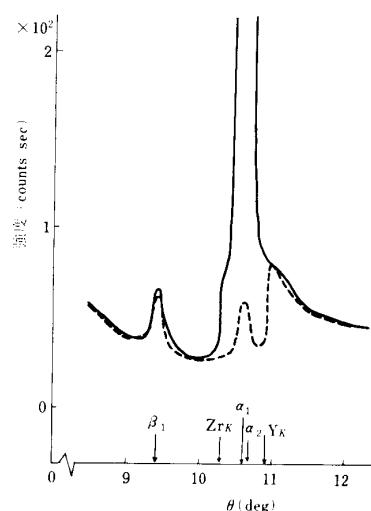
2) International Tables for X-ray Crystallography, 1968, Vol. III.

3) 早稲田嘉夫, 大谷正康: 日本金属学会誌, **36** (1972), 1016.



第3図 ゴニオメーターの測角精度  
測定条件「Mo-K $\alpha$  (40 kV, 20 mA), Si 粉末」  
(●) 1st run, (×) 2nd run

しい。しかし一般に結晶モノクロメーターは強度を著しく減少させてしまうので、散乱強度の弱い液体には不都合である。この点を考慮して本所に設置された装置では、従来用いられている LiF に比べて反射率のよいグラファイトモノクロメーターを使用している。しかしたとえば液体試料が高温活性で短時間に測定したい場合、X線の単色化には結晶モノクロメーターに比べて強度損失の小さいバランスフィルター法が有効と考えられる。このような観点から Mo ターゲット用に調整した



第4図 Zr-Y バランスフィルターによる単色化  
(—) Zr フィルター  
(---) Y フィルター

Zr-Y バランスフィルターによる単色化を Si 粉末を用いて検討した。Si 粉末の (220) 面について得られた結果は第4図のごとくである。連続 X 線の部分は小さくなり、また K $\beta$  線による散乱強度は Zr および Y フィルターによる測定強度を差し引くことによりほとんどゼロとなることが確認された。したがってこの Zr-Y バランスフィルター法によって液体の X 線回折に使用するに十分な単色化が達成されることが考えられる。

### 3. 散乱強度の解析に関する考察

#### 3.1 弾性散乱および非弾性散乱強度の導出について

X 線は電子によって散乱されるので原子核のまわりに電子密度のひろがりをもつ原子によって弾性散乱される X 線の強度は、入射線方向を基準として角度依存性を示す。この弾性散乱強度の大きさと角度依存性を示す関係は原子散乱因子 ( $f$ ) と呼び、一般に  $\sin \theta / \lambda$  について 0.1 程度の間隔で数値として与えられている<sup>2)</sup>。ここで  $2\theta$  は散乱角、 $\lambda$  は入射

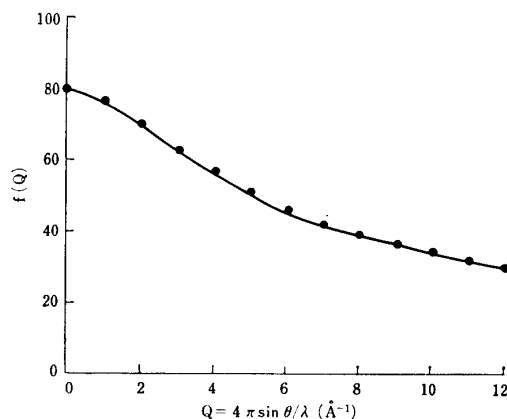
線の波長である。しかし液体の X 線回折実験においては、広い角度範囲における任意の角度に関する  $f$  が散乱強度の解析に必要である。したがって 0.1 程度の間隔で与えられている数表を利用することは液体の構造解析においては不便であり、この問題は非弾性散乱強度についても同様である。このような観点から本研究では、弾性散乱および非弾性散乱強度を散乱強度の解析に使用する  $Q=4\pi \sin \theta / \lambda$  の関数として近似関数表現を実施し、任意の元素について任意の角度の弾性散乱強度および非弾性散乱強度を導出する方法を検討した。具体的な手順を以下に示す。

#### (i) 弾性散乱強度

弾性散乱強度の導出に必要な原子散乱因子 ( $f$ ) の近似関数表現は 2, 3 の提案がなされているが、広い角度範囲については Cromer-Waber<sup>4)</sup> が提案している次式が適当と考えられる。

$$f(Q) = \sum_{i=1}^n A_i \exp(-B_i Q^2) + C \quad (1)$$

なお Vand<sup>5)</sup>は Cu ターゲットの測定領域について、 $n=2$  の場合のパラメーターを求めている。Mo ターゲットの測定領域について  $n=4$  として、Thomas-Fermi-Dirac 法<sup>6)</sup>により計算された Hg の  $f$  について近似関数表現を実施した結果を第5図に示す。本研究では Thomas-Fermi-Dirac 法により計算された 2, 3 の元素について  $n=4$  の場合の近似関数表現を検討した。しかし Dirac-Slater 法<sup>7)</sup>により計算された  $f$  について検討した Cromer-Waber<sup>4)</sup>による結果と著しい差異のないことが明らかになった。したがって液体の X 線散乱強度の解析に使用する弾性散乱強度の導出には、Cromer-Waber の提案している近似関数表現を用いることが有効と考えられる。



第5図 Hg の弾性散乱に関する原子散乱因子  
(—) Thomas-Fermi-Dirac 法  
(●) 近似関数表現による結果

Thomas-Fermi-Dirac 法などで計算された  $f$  は、入射 X 線のエネルギーが原子の基準状態にある電子のエネルギーより十分大きいとして取り扱われているが、これらが同程度になると共鳴による異常分散が生ずるので、実測データの解析にはこの補正が必要となる。異常分散は主として K および L 殻電子によるものであり、角度依存性は小さい。したがって異常分散の補正を行った原子散乱因子を  $f_c$  とすれば、次式のごとく表わすことができる。

$$f_c = f + \Delta f' + i \Delta f'' \quad (2)$$

本研究では Cromer<sup>8)</sup>によって与えられた  $\Delta f'$  および  $\Delta f''$  を用いて異常分散効果の補正を行なった。

## (ii) 非弾性散乱強度

非弾性散乱強度  $I^{inc}(Q)$  は次式のごとく表わされる。

$$I^{inc}(Q) = R \{Z - \sum |f_k(Q)|^2\} \quad (3)$$

$$R = \left\{1 + \frac{h}{8\pi^2 m C} \lambda Q^2\right\}^{-3} \quad (4)$$

ここで  $h$  は Planck 定数、 $C$  は光速、 $m$  は電子の質量、 $Z$  は原子全体の電子数、 $\lambda$  は入射線の波長および  $f_k(Q)$  は  $k$  番目の電子に対する散乱因子で、約 30 種類の原子およびイオンについて Compton-Allison<sup>9)</sup>により計算され、数値として与えられている。しかしこれは前述の原子散乱因子  $f$  と同様、 $\sin \theta / \lambda$  について 0.1 程度の間隔で数表として与えられており、液体の散乱強度の解析に使用する場合不便である。しかも任意の元素に関する値は求められていない。このような観点から、本研究では Thomas-Fermi 模型\*を使用して Heisenberg<sup>10)</sup>の提案した一般形を利用する方

4) D.T. Cromer & J.T. Waber: Acta Cryst., **18** (1965), 104.

5) V. Vand, P.F. Einland & R. Pepinsky: Acta Cryst., **10** (1957), 303.

6) P.M. Dirac: Proc. Camb. Phil. Soc., **26** (1930), 376.

7) J.C. Slater: Phys. Rev., **81** (1951), 385.

8) D.T. Cromer: Acta Cryst., **18** (1965), 17.

9) A.H. Compton & S.K. Allison: X-ray in Theory and Experiments, D. Van Nostrand Co., New York (1935).

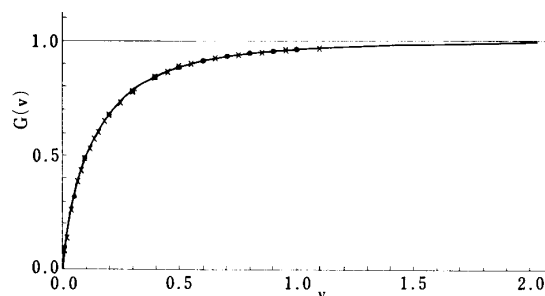
\* 原子における電子密度が大きく Fermi-Dirac 統計に従うとして、その電荷分布を適当な境界条件のもとで Poisson 方程式を解く方法

法を検討した。Heisenberg によれば (3) 式に対応する非弾性散乱強度は次式で与えられる。

$$I^{inc}(Q) = PZG(v) \quad (5)$$

$$G(v) = 1 - \int_0^x x^2 \left[ \left( \frac{\phi(x)}{x} \right)^{1/2} - v \right]^2 \left[ \left( \frac{\phi(x)}{x} \right)^{1/2} + \frac{v}{2} \right] dx \quad (6)$$

$$v = \frac{1}{(6\pi)^{1/3}} \left( \frac{3}{32\pi^2} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2me^2} \frac{1}{z^{2/3}} Q = \frac{0.176}{z^{2/3}} Q \quad (7)$$



第6図 非弾性散乱に関する  $G(v)$  因子  
(●) Ar に関する Waller-Hartree の結果  
(—) Heisenberg-Bewilogua の結果  
(×) 近似関数表現による結果

ここで  $\phi$  は Thomas-Fermi 模型における原子内の静電ポテンシャルを表わす関数であり、 $x_0$  は  $\phi(x_0)/x_0 = v^2$  の条件で決定されるパラメーターである。本研究では Thomas-Fermi 模型を使用した原子散乱因子そのものの検討が目的ではないので、Bewilogua<sup>11)</sup> の計算結果を利用した。すなわち Bewilogua により関数  $G(v)$  は第6図のごとく散乱角の増大につれて大きくなり、最終的に飽和するという非弾性散乱強度の特性を示すことが明らかにされているので、本研究では  $G(v)$  を前述の  $f(Q)$  と同様、近似関数表現を実施し、下記のごとくパラメーターを決定した。これを用いれば任意の元素につい

て任意の角度における非弾性散乱強度を求めることができる。

$$\left. \begin{aligned} \gamma G(v) &= 0.0 & v &= 0 \\ &= 6.380 v & 0 < v \leq 0.05 \\ &= 1.804 v^{1/2} - 0.084 & 0.05 \leq v \leq 0.10 \\ &= 1.435 v^{1/2} - 0.032 & 0.10 \leq v \leq 0.20 \\ &= A(0.727 v + 1.688) & 0.20 \leq v \leq 0.50 \\ &= A(0.920 v + 1.592) & 0.50 \leq v \leq 0.70 \\ &= A(1.273 v + 1.345) & 0.70 \leq v \leq 1.00 \\ &= 0.032 v + 0.931 & 1.00 \leq v \leq 2.00 \\ &= 1.0 & 2.00 \leq v \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

ここで  $A = \exp(-v) v^{1/2}$ ,  $\gamma$  は Compton-Allison<sup>9)</sup> の結果と合わせるためのパラメーターで通常は 0.6~0.7 の値をとる。なお (4) 式で与えられる  $R$  は使用する X 線の波長によって異なるが、Mo ターゲットの場合、 $R = (1 + 2.18 \times 10^{-4} Q^2)^{-3}$ , Cu ターゲットの場合、 $R = (1 + 4.74 \times 10^{-4} Q^2)^{-3}$  である。Thomas-Fermi 模型では電子間の交換作用が考慮されていないので、Thomas-Fermi-Dirac 模型などと比べると軽い元素に対して近似がよくない。しかし第6図において黒丸で示すように Waller-Hartree<sup>12)</sup> による Ar ( $Z=18$ ) に関する計算結果は (5) 式を用いた結果とよく一致しており、 $Z \geq 18$  の原子に関する非弾性散乱強度の導出には (5) 式が十分使用できると考えられる。なお軽元素については Compton-Allison の計算値<sup>9)</sup>があるのでこの問題を補うことができる。

以上の検討結果より任意の元素について、任意の角度における弾性および非弾性散乱強度を求めることが可能となり、液体の X 線散乱強度の解析において有効な方法と考えられる。

### 3.2 液体の X 線回折における発散スリットについて

10) W. Heisenberg: Phys. Z., **32** (1931), 737.

11) L. Bewilogua: Phys. Z., **32** (1931), 740.

12) I. Waller & D.R. Hartree: Proc. Roy. Soc., **124** (1929), 86.

液体の X 線回折においては測定された X 線散乱強度の規格化が重要な問題の 1 つである. 本研究では次式で与えられる Krogh-Moe-Norman の方法<sup>13),14)</sup>を用いて検討した.

$$\alpha = \frac{-2\pi^2\rho_0 + \int_0^{Q_{\max}} Q^2 \left\{ \frac{I^{\text{inc}}(Q)}{\langle f(Q) \rangle^2} - 1 \right\} dQ}{\int_0^{Q_{\max}} Q^2 \left\{ \frac{I(Q)}{\langle f(Q) \rangle^2} \right\} dQ} \quad (9)$$

ここで  $I(Q)$  は実測データから得られる散乱強度である. (9) 式から明らかなように, 規格化定数  $\alpha$  は散乱角についてどの範囲までの情報を用いても, すなわち  $Q_{\max}$  がいかなる値でも一定でなければならない. しかし第 1 表に示すように発散スリットが  $1^\circ$  程度に大きくなると,  $Q_{\max}$  の増大につれて  $\alpha$  の値は減少しており, これは散乱角の変化に伴う系統的な誤差に起因するものと考えられる.

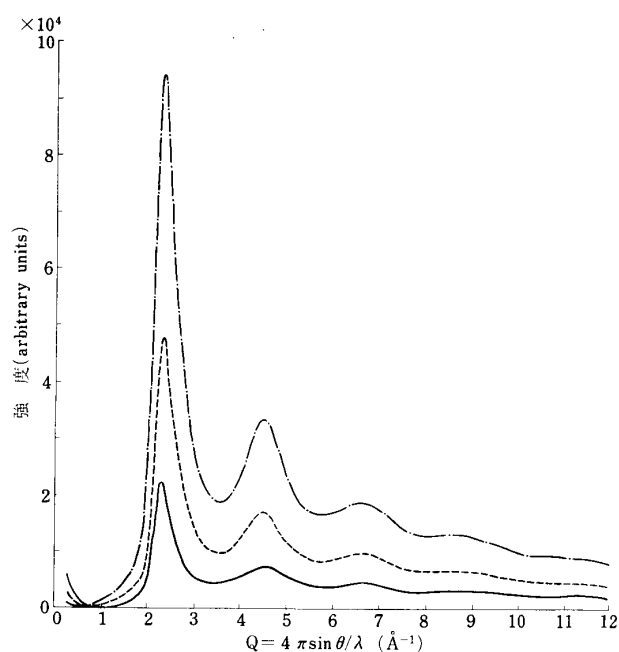
この発散スリットに関する問題は著者の一人および大谷<sup>15)</sup>がすでに報告したように, 発散角が大

第 1 表 2, 3 の発散角スリットによる液体 Hg の X 線散乱強度に関する規格化定数

$Q_{\max} (\text{\AA}^{-1})$	6.0	8.0	10.0	12.0
発散角				
A $(1/6)^\circ$	0.462	0.461	0.461	0.461
B $(1/2)^\circ$	0.231	0.232	0.231	0.232
C $1^\circ$	0.157	0.154	0.152	0.148
D $(1^\circ)^{\text{corr}}$	0.152	0.151	0.152	0.151

きくなるほど液体試料表面の曲率などの影響を受け易く, 発散角因子として実測データについて補正が必要である. この発散角因子に及ぼす影響としては, 散乱角による入射 X 線の試料表面内部への侵入深さの違いや, 試料表面の曲率による X 線照射面積および吸収の変化など以外に使用したゴニオメーターの特性も考えられるので, 本研究においても新しく設置された水平試料ゴニオメーターについてこの点を検討した.

X 線源および検出器系の条件を一定にし, 3 種類の発散スリットを用いた場合の液体 Hg に関する X 線散乱強度曲線を第 7 図に示す. 一見して発散角の大きさに比例した強度曲線が得られているようにみえるが, 各散乱角における強度比を調べると, 第 8 図のごとく発散角  $1^\circ$  の場合は低角度で角度依存性をもっていることがわ

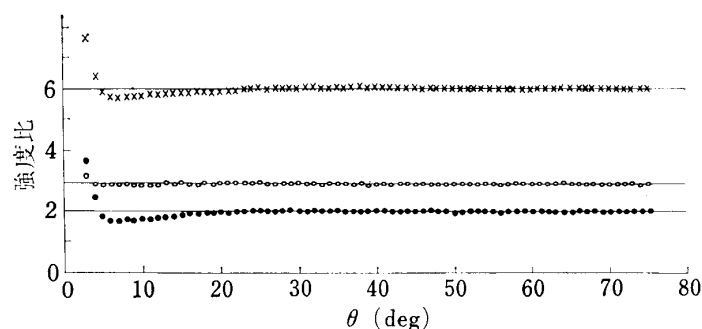


第 7 図 2, 3 の発散角スリットによる室温における液体 Hg の X 線散乱強度曲線  
(—)  $(1/6)^\circ$ , (---)  $(1/2)^\circ$ , (-·-)  $1^\circ$

13) J. Krogh-Moe: Acta Cryst., **9** (1956), 951.

14) N. Norman: Acta Cryst., **10** (1957), 370.

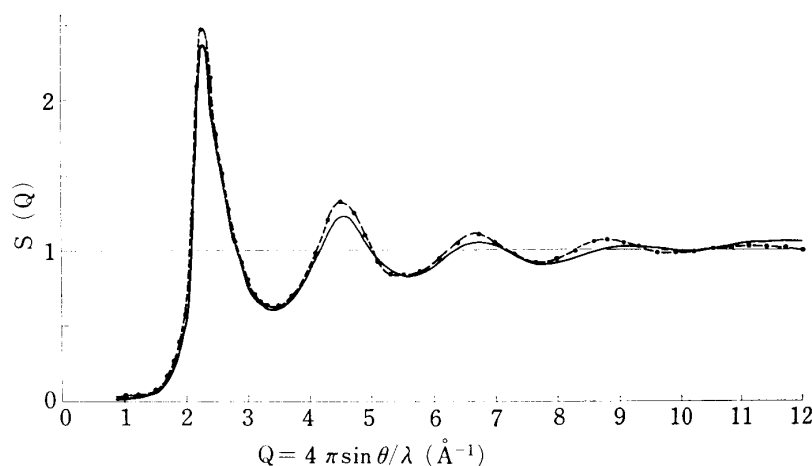
15) 早稲田嘉夫, 大谷正康: 遠研彙, **27** (1971), 119.



第8図 各発散角における発散角の比と強度比との関係  
(×)  $1^\circ/(1/6)^\circ$ , (○)  $(1/2)^\circ/(1/6)^\circ$ ,  
(●)  $1^\circ/(1/2)^\circ$

かる．発散角が小さい場合，発散角の比  $[(1/2)^\circ/(1/6)^\circ]$  と強度比  $[3.0]$  が散乱角に依存せずほぼ一定値を示している．ただしいずれの場合も  $4^\circ$  以下の散乱角では入射 X 線の影響が現われている．この点については本節の後半で検討する．第8図の結果より  $(1/6)^\circ$  あるいは  $(1/2)^\circ$  の発散スリットを使用すれば，発散角因子の補正は必要ないと考えられ，これは第1表の結果とも対応している．ただしこれは本研究に用いた実験条

件（ゴニオメーター半径 185 mm，試料面積  $25 \times 30$  mm）について得られた条件であるから，実験条件が異なる場合には本研究に示した方法で再検討の必要がある．一方  $1^\circ$  の発散スリットの場合には発散角因子の補正が必要である．この点を明確にするため， $Q_{\max} = 12.0 \text{ \AA}^{-1}$  の場合について発散角因子の補正をせずに得た構造因子  $S(Q)$  を第9図に，これを Fourier 変換することにより得られた二体分布関数  $g(r)$  を第10図に示す．これらの図から明らかなように  $1^\circ$  の発散スリットを用いた結果は  $(1/6)^\circ$  および  $(1/2)^\circ$  の場合と異なる構造因子を与え，二体分布関数は疑似的なリップル\*をもっており，発散角因子の補正が重要であることが確認された．またこの発散角因子の補正を実施すれば， $1^\circ$  の発散スリットを用いた結果も第1表(D)のごとく，規格化定数  $\alpha$  は  $Q_{\max}$  に依存しなくなり，妥当な規格化を実施し得ることが確認された．

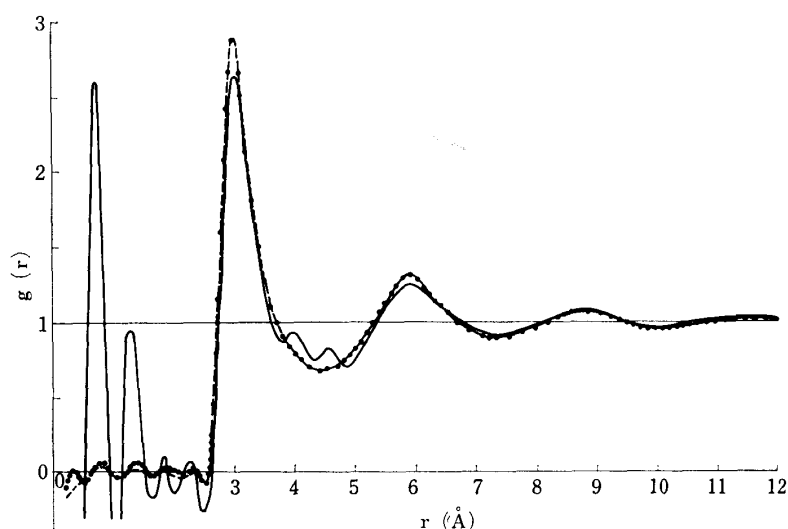


第9図 室温における液体 Hg の構造因子  $S(Q)$   
(—)  $1^\circ$ , (---)  $(1/2)^\circ$ , (•••)  $(1/6)^\circ$

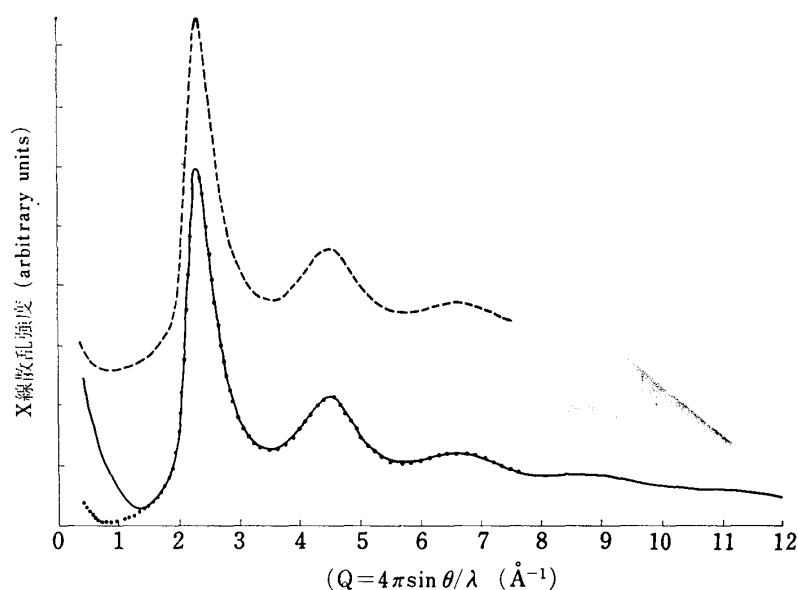
液体の構造解析においてはできるかぎり広い散乱角範囲の情報が必要である．しかしゴニオメーターの駆動範囲には制限があり，また前述のごとく小さい散乱角では入射 X 線の影響を受けるなどの問題がある．この問題を解決する方法として，波長の異なるターゲットを使用して得られる情報を組み合わせる方法が考えられる．具体的には第11図に示すように各ターゲットによる測定強度を同じスケール ( $Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ ) についてプロットし，強度比を考慮して重ね合わせを行なう．

\* 英文では spurious ripple という表現が使用されており，本来現われるべきでない部分に現われたリップルを指すもので，「見せかけの」あるいは「まがいのもの」という意味が含まれている．





第10図 室温における液体 Hg の二体分布関数  $g(r)$   
(—)  $1^\circ$ , (---)  $1/2^\circ$ , (•)  $1/6^\circ$



第11図 異なるターゲットによる室温における液体 Hg の X 線散乱強度曲線  
(—) Mo ターゲット, (---) Cu ターゲット, (•••) 重ね合わせた結果

このようにターゲットの組み合わせによりできる限り広い散乱角範囲の情報を精度よく求めることも、今後の液体構造研究における重要な問題の1つである。なお本所に設置された水平試料ゴニオメーターは、Cr, Cu および Mo ターゲットを組み合わせることにより、 $Q$  について  $0.4 \text{ Å}^{-1} \sim 17.0 \text{ Å}^{-1}$  の範囲の情報を求めることができる。

### 3.3 構造因子の信頼性に関する検討法について

X 線散乱強度の実測データを規格化して得られる構造因子  $S(Q)$  について、次式で示される Fourier 変換を行えば二体分布関数  $g(r)$  に関する情報を得ることができる。

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty Q [S(Q) - 1] \sin(Q \cdot r) dQ \quad (10)$$

しかしこの二体分布関数という情報は構造因子の精度に依存し、X 線散乱強度の測定誤差、規格化

などの補正に伴う誤差,あるいは(10)式のFourier変換に伴う誤差などを反映しており,最終結果と判断するには十分な検討が必要である.

分布関数の信頼性を検討する方法として,著者の1人および大谷<sup>15)</sup>はさきに二体分布関数  $g(r)$  の第1ピークより近距離部分での挙動を調べ,実測密度と比較する方法について報告した.この方法は原子が互いに原子間距離以内には近づくけないという物理的条件にもとづく方法であるが,実測密度と比較する値を導出する過程で誤差が入りやすい欠点をもっており,使用した構造因子の精度に関する十分な情報が得られない.このような観点から本研究では次の方法を検討した.

前述のごとく原子はペアポテンシャルの斥力のため,ある距離  $a_0$  以内には接近することができないから,このような近距離領域で二体分布関数  $g(r)$  はゼロとなるはずであり,(10)式は次式の関係を満足する.

$$-2\pi^2\rho_0 = -\frac{1}{r} \int_0^\infty Q [S(Q) - 1] \sin(Q \cdot r) dQ \quad 0 < r < a_0 \quad (11)$$

両辺に factor  $\exp(-i\vec{\mu} \cdot \vec{r})$  をかけ,  $0 < r < a_0$  を満足する半径  $R$  の球内ですべての  $\vec{r}$  について積分すれば次式を得る.

$$\varepsilon_{\text{cal}} = 4\pi\rho_0 R^3 \frac{j_1(\mu R)}{\mu R} \quad (12)$$

$$\varepsilon_{\text{exp}} = \left(-\frac{R}{\mu\pi}\right) [j_0\{(Q+\mu)R\} - j_0\{(Q-\mu)R\}] \int_0^\infty Q [S(Q) - 1] dQ \quad (13)$$

ここで  $j_0$  および  $j_1$  は球 Bessel 関数で次のごとく表わされる.

$$j_0(x) = \sin x/x \quad (14)$$

$$j_1(x) = \sin x/x^2 - \cos x/x \quad (15)$$

また  $\mu$  は ( $\text{\AA}^{-1}$ ) のディメンジョンをもつ任意のパラメーターである.(12)式は(11)式の左辺で,

第2表 本研究において得られた液体 Hg の構造因子の信頼性

発散角	R ( $\text{\AA}$ )	$\mu (\text{\AA}^{-1})$	$\varepsilon_{\text{cal}}$	$\varepsilon_{\text{exp}}$	$\varepsilon_{\text{cal}}/\varepsilon_{\text{exp}}$
(1/6)°	1.0	2.0	0.111	0.110	1.01
	1.0	3.0	0.059	0.059	1.00
	1.0	4.0	0.015	0.015	1.00
	2.0	2.0	0.446	0.455	0.98
	2.0	3.0	0.276	0.281	0.98
	2.0	4.0	0.059	0.058	1.02
(1/2)°	1.0	2.0	0.111	0.111	1.00
	1.0	3.0	0.059	0.058	1.02
	1.0	4.0	0.015	0.015	1.00
	2.0	2.0	0.446	0.450	0.99
	2.0	3.0	0.276	0.271	1.02
	2.0	4.0	0.059	0.058	1.02
1°	1.0	2.0	0.111	0.116	1.01
	1.0	3.0	0.059	0.058	1.02
	1.0	4.0	0.015	0.016	0.94
	2.0	2.0	0.446	0.463	0.96
	2.0	3.0	0.276	0.264	1.05
	2.0	4.0	0.059	0.057	1.04

$$a_0 = 2.60 \text{ \AA}, \quad \rho_0 = 0.0407 \text{ atoms/\AA}^3$$

密度  $\rho_0$  を与えれば計算できる. 一方 (13) 式は (11) 式の右辺であり, X 線散乱強度の実測データより得られる構造因子  $S(Q)$  を用いて計算できる. (12) 式および (13) 式は  $a_0$  より小さい距離に原子は近づく, この領域で二体分布関数はゼロという情報と構造因子  $S(Q)$  は対応すべきであるという物理的内容を表わしている. なおこの球 Bessel 関数の表現を導入した考えは Rahman<sup>16)</sup> によりすでに提案されているが, 液体金属の X 線回折実験に適用された試みはほとんど報告されていないようである. この方法を用いれば実験によって得られた構造因子について (13) 式より  $\epsilon_{\text{exp}}$  値を求め, (12) 式の  $\epsilon_{\text{cal}}$  値と比べることによって, 構造因子の精度を具体的な数値を用いて吟味することができる. 前節で検討した液体 Hg の測定結果にこの方法を適用して得られた結果を第2表に示す. この結果より本研究において得られた液体 Hg の構造因子は 2% 程度の精度をもつことがわかる. またこの結果からも  $1^\circ$  の発散スリットを使用した場合は誤差が大きく, 発散角因子の重要性が確認される.

以上の検討結果より構造因子の信頼性については本研究において示された方法を, 分布関数の信頼性については以前報告した実測密度と比較する方法<sup>15)</sup>を適用し, 液体の構造解析を実施することが有効と考えられる.

#### 4. 総 括

本所に設置された水平試料ゴニオメーターを用いて液体の X 線回折に関する基礎的研究を行ない, 次の諸点を明らかにした.

- (1) 本所に設置された X 線発生装置に関する X 線源の安定度は  $\pm 0.12\%$ , 水平試料ゴニオメーターの測角精度は  $\pm 0.01^\circ$  である.
- (2) 液体の X 線散乱強度の解析を目的として任意の元素に関する任意の角度における弾性散乱および非弾性散乱強度を導出する方法を検討し, 近似関数表現による方法を確立した.
- (3) 液体の X 線回折において, 比較的大きな発散角のスリットを用いた場合, 各散乱角における強度の補正を検討する必要がある.
- (4) 球 Bessel 関数  $j_0$  および  $j_1$  を用いて

$$4\pi\rho_0 R^3 \frac{j_1(\mu R)}{\mu R} = \left(\frac{R}{\mu\pi}\right) [j_0\{(Q+\mu)R\} - j_0\{(Q-\mu)R\}] \int_0^\infty Q[S(Q)-1]dQ$$

のごとく表わされる両辺の値を比較することにより, 構造因子の信頼性を検討する方法は有効である.

おわりに, 本研究に関し有益な御教示, 御援助頂いた東北大学選鉱製錬研究所大谷正康教授ならびに徳田昌則助教授に深く感謝の意を表す.